

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253521
(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl. C08F 4/642
C08F 10/00

(21)Application number : 07-054602 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD
(22)Date of filing : 14.03.1995 (72)Inventor : KAWASAKI NOBUO
KADOI YASUNORI
NAKANAGA KENJI

(54) OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst which exhibits an excellent performance in copolymn., has a high activity, and produces an olefin polymer having a narrow mol.wt. distribution and a wide compsn. distribution by incorporating a specific transition metal compd. and a compd. capable of reacting therewith to form an ionic complex into the catalyst.

CONSTITUTION: This catalyst contains a transition metal compd. represented by formula I [wherein M is Ti, Zr, or Hf; Cp is a pentasubstd. cyclopentadienyl group having at least one bulky group and represented by formula II (wherein R1 to R5 are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl, or silyl); and L1, L2, and L3 are each a σ-bonding ligand selected from among H, a halogen, a 1-20C alkyl, OR6, SR6, NHR6R7, and PR6R7 (wherein R6 and R7 are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, or a 7-20C aralkyl)] and a compd. capable of reacting with the foregoing compd. or its deriv. to form an ionic complex. The catalyst exhibits an excellent performance in copolymn., has a high activity, and can give an olefin polymn having a narrow mol.wt. distribution and a relatively wide compsn. distribution.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.05.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.04.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 5 3 5 2 1

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 10 月 1 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 4/642 10/00	MFG		C08F 4/642 10/00	MFG

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 5 4 6 0 2

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 3 月 1 4 日

(71) 出願人 0 0 0 1 8 3 6 4 6

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 川崎 信夫

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興
産株式会社内

(72) 発明者 門井 泰憲

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興
産株式会社内

(72) 発明者 中長 健二

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興
産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 共重合性に優れ、高活性を有し、かつ狭い分子
量分布と比較的広い組成分布をもつオレフィン系重合
体を与える触媒、及びこの触媒を用いて上記特性を有す
るオレフィン系重合体の製造方法を提供すること。

【構成】 (A) 一般式 (I)

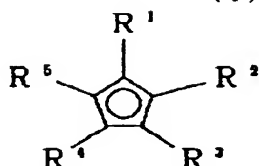
$C_p M L^1 L^2 L^3 \cdots (I)$

(M は T i, Z r 又は H f, C p は少なくとも一つの嵩
高い置換基を有する 5 置換のシクロペンタジエニル基、
L¹ ~ L³ は σ 結合性配位子) で表される遷移金属化合
物、(B) 該遷移金属化合物又はその派生物と反応して
イオン性の錯体を形成しうる化合物、及び場合により

(C) フェノール性化合物を含有してなるオレフィン重
合用触媒である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (I)



($R^1 \sim R^5$ は、それぞれ炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基又はシリル基を示し、それらはたがいにも異なっているとしてもよく、隣接する基同士が結合して環構造を形成していてもよいが、その少なくとも一つは炭素数 4 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基又はシリル基である。) で表される少なくとも一つの嵩高い置換基を有する 5 置換のシクロペンタジエニル基を示す。 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、 $-OR^4$ 、 $-SR^4$ 、 $-NR^4$ 、 R^4 及び $-PR^4 R^5$ (R^4 及び R^5 は、それぞれ炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基又は炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基を示す。) の中から選ばれた σ 結合性配位子を示し、それらはたがいにも異なっているとしてもよく、またたがいにも結合していてもよい。) で表される遷移金属化合物、及び (B) 該

(A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有してなるオレフィン重合用触媒。

【請求項 2】 (A) 一般式 (I) で表される遷移金属化合物、(B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (C) フェノール性化合物を含有してなるオレフィン重合用触媒。

【請求項 3】 (A) 一般式 (I) において、 L^1 、 L^2 及び L^3 の中の少なくとも一つが、 $-OR^4$ 、 $-NR^4 R^5$ 及び $-PR^4 R^5$ の中から選ばれた σ 結合性配位子である請求項 1 又は 2 記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 4】 (B) 成分が、鎖状及び／又は環状アルミノキサンである請求項 1 又は 2 記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 5】 (C) 成分のフェノール性化合物が、芳香環に水酸基と、その α -位及び／又は α' -位に炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するものである請求項 2 記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィン類を単独重合又はオレフィンと他のオレフィン類及び／又は他の重合性不飽和化合物とを共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【式中、M はチタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 C_p は一般式 (II)

【化 1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオレフィン重合用触媒及びそれを用いたオレフィン系重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、共重合性に優れ、かつ助触媒としてアルミニウム化合物を用いる場合には、そのアルミニウム当たりの活性が良好であるとともに、遷移金属当たりの活性が高い上、狭い分子量分布と比較的広い組成分布をもつオレフィン系重合体を与える高活性のオレフィン重合用触媒、及びこの触媒を用いて上記の好ましい特性を有するオレフィン系重合体、特に線状低密度ポリエチレンを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、新しいオレフィン重合用触媒として、遷移金属のメタロセン化合物とアルミノキサンとからなる触媒 (特開昭 58-19309 号公報など) が注目されている。この触媒は、極めて高い重合活性と比較的良好な共重合性を示すが、多量のアルミノキサンを必要とする上、共重合性についてはまだ不充分であるという問題があった。そこで、本発明者らグループは、先に、高いアルミニウム当たりの活性と極めて優れた共重合性を示す触媒として、特定の遷移金属化合物とアルミニウムオキシ化合物とを所定のモル比で含有するオレフィン重合用触媒を提案した (特願平 6-75691 号)。しかしながら、この触媒は、遷移金属当たりの活性がまだ充分ではなく、必ずしも満足しうるものではなかった。また、遷移金属のメタロセン化合物とアルミノキサンとからなる重合用触媒を用いて得られるエチレン- α -オレフィン共重合体は、分子量分布が狭く、かつ組成分布も狭いという特性を有している。したがって、この特性から、フィルムにした場合、ヒートシール性やフィルムインパクトが向上する効果があるものの、引き裂き強度が低いという欠点を有し、必ずしも満足しうるエチレン- α -オレフィン共重合体とはいえない。

【0003】 本発明者らグループは、このような問題に対処するために、先に、優れた物性バランスをもつエチレン系重合体として、分子量分布が狭く、かつ比較的広い組成分布を持つ特定のエチレン系重合体を提案した (特願平 6-172643 号)。一方、シクロペンタジエニル環を 1 個含む 4 族遷移金属化合物 (実質的にはシクロペンタジエニル環と σ 配位子とがたがいにも結合して

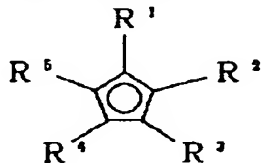
環状構造をとる化合物、いわゆる拘束幾何型触媒）とアルミノキサンとを広範囲に規定した化合物からなるオレフィン重合用触媒が開示されている（国際特許公開 9 3 - 1 3 1 4 0 号）。しかしながら、この触媒で得られたポリオレフィン組成分布が狭く、十分に満足しうる物性のものではない。

【 0 0 0 4 】

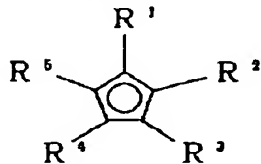
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、共重合性に優れ、かつ助触媒としてアルミニウム化合物を用いる場合には、そのアルミニウム当たりの活性が良好であるとともに、遷移金属当たりの活性が高い上、狭い分子量分布と比較的広い組成分布をもつオレフィン系重合体を与える高活性のオレフィン重合用触媒、及びこの触媒を用いて上記の好ましい特性をもつオレフィン系重合体、特に線状低密度ポリエチレンを効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的



【 0 0 0 7 】（R¹ ～ R⁵ は、それぞれ炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ～ 2 0 のアラルキル基又はシリル基を示し、それらはたがい同一でも異なってもよく、隣接する基同士が結合して環構造を形成していてもよいが、その少なくとも一つは炭素数 4 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ～ 2 0 のアラルキル基又はシリル基である。）で表される少なくとも一つの嵩高い置換基を有する 5 置換のシクロペンタジエニル基を示す。L¹、L² 及び L³ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、-OR¹、-SR¹、-NR¹R² 及び -PR¹R²（R¹ 及び R² は、それぞれ炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基又は炭素数 7 ～ 2 0 のアラルキル基を示す。）の中から選ばれた σ 結合性配位子を示し、それらはたがい同一でも異なってもよく、またたがいに結合していてもよい。）で表される遷移金属化合物、（B）該（A）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び場合により（C）フェノ



を達成するために鋭意研究を重ねた結果、少なくとも一つの嵩高い置換基を有する 5 置換のシクロペンタジエニル基を 1 個もつ遷移金属化合物に、該遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物と、さらに好ましくはフェノール性化合物とを組み合わせることにより、前記の好ましい性質をもつ高活性オレフィン重合用触媒が得られること、そして、この触媒の存在下に、オレフィン類を単独重合又はオレフィンと他のオレフィン類及び／又は他の重合性不飽和化合物とを共重合させることにより、狭い分子量分布と比較的広い組成分布をもつオレフィン系重合体、特に線状低密度ポリエチレンが効率よく得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、（A）一般式（I）



【式中、M はチタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを示し、Cp は一般式（II）

【 0 0 0 6 】

【化 2】



ール性化合物を含有してなるオレフィン重合用触媒を提供するものである。

【 0 0 0 8 】また、本発明は、上記オレフィン重合用触媒の存在下、オレフィン類を単独重合又はオレフィンと他のオレフィン類及び／又は他の重合性不飽和化合物とを共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法をも提供するものである。本発明のオレフィン重合用触媒は、（A）遷移金属化合物と、（B）該

（A）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物と、場合により（C）フェノール性化合物とを含有するものである。該（A）成分の遷移金属化合物は、一般式（I）



で表されるものである。上記一般式（I）において、M はチタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを示す。Cp は一般式（II）

【 0 0 0 9 】

【化 3】



【 0 0 1 0 】で表される少なくとも一つの嵩高い置換基を有する 5 置換のシクロペンタジエニル基を示す。ここで、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基又はシリル基を示す。上記炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基は、芳香環に適当な置換基、例えば低級アルキル基や低級アルコキシ基などが導入されていてよく、具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などが挙げられる。炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基は、芳香環に適当な置換基、例えば低級アルキル基や低級アルコキシ基などが導入されていてよく、具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基などが挙げられる。さらに、シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

【 0 0 1 1 】上記 $R^1 \sim R^5$ は、たがいに同一でも異なっていてよく、隣接する基同士が結合して環構造を形成していても差し支えないが、その少なくとも一つは炭素数 4 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基及びシリル基から選ばれる嵩高い置換基であることが必要である。また、隣接する基同士が結合して環構造を形成していても差し支えないということは、インデニル骨格やフルオレニル骨格を有する基なども包含することを意味する。

【 0 0 1 2 】 L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-NR^1R^2$ 及び $-PR^1R^2$ の中から選ばれた σ 結合性配位子を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基又は炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基を示す。上記炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基及び炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基としては、それぞれ前記の $R^1 \sim R^5$ の説明において例示したものと同一ものを挙げるができる。 $-OR^1$ の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基、シクロヘキソキシ基、トリエチルメトキシ基、トリ $tert$ -ブチルメトキシ基、トリフェニルメトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基；2, 6-ジ $tert$ -ブチルフェノキシ基などのアリーロキシ基などを挙げることができ、 $-SR^1$ の具体例としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、 n -プロピルスルフィ

ド基、イソプロピルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、フェニルスルフィド基などが挙げられる。また、 $-NR^1R^2$ の具体例としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジ n -プロピルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジ n -ブチルアミド基、ジイソブチルアミド基、ジ sec -ブチルアミド基、ジ $tert$ -ブチルアミド基、ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基、ジベンジルアミド基などのアミド基を挙げることができ、 $-PR^1R^2$ の具体例としては、ジメチルホスフィド基、ジエチルホスフィド基、ジ n -プロピルホスフィド基、ジイソプロピルホスフィド基、ジ n -ブチルホスフィド基、ジイソブチルホスフィド基、ジ $tert$ -ブチルホスフィド基、ジフェニルホスフィド基、ジナフチルホスフィド基、ジベンジルホスフィド基などを挙げるができる。

【 0 0 1 3 】この L^1 、 L^2 及び L^3 は、たがいに同一でも異なっていてよく、またたがいに結合していてもよいが、その少なくとも一つが上記 $-OR^1$ 、 $-NR^1R^2$ 及び $-PR^1R^2$ であるのが好ましい。上記一般式 (1) において、Cp の具体例としては、 n -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニル、イソブチルテトラメチルシクロペンタジエニル、 sec -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニル、 $tert$ -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニル、 n -ヘキシルテトラメチルシクロペンタジエニル、シクロヘキシルテトラメチルシクロペンタジエニルなどのアルキル基置換シクロペンタジエニル基、トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル；1, 3-ビス(トリメチルシリル)トリメチルシクロペンタジエニルなどのシリル基置換シクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロインデニルなどのテトラヒドロインデニル基、ジボルナシクロペンタジエニルなどの多環式アルキル基置換シクロペンタジエニル基、フェニルテトラメチルシクロペンタジエニル、3-メトキシフェニルテトラメチルシクロペンタジエニル、ベンジルテトラメチルシクロペンタジエニルなどのアリール基置換シクロペンタジエニル基、フルオレニル；3, 6-ジメチルフルオレニル；3, 6-ジ $tert$ -ブチルフルオレニルなどのフルオレニル基などを挙げるができる。

【 0 0 1 4 】上記一般式 (1) で表される遷移金属化合物としては、例えば n -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、 n -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリイソプロポキシド、 n -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリ sec -ブトキシド、 n -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリシクロヘキソキシド、 n -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリフェノキシド、 n -ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニ

10

20

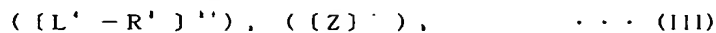
30

40

50

(トリエチルメトキシド)，ジボルナシクロペンタジエニルチタニウムジクロロ(トリ-*t*-ブチルメトキシド)，ジボルナシクロペンタジエニルチタニウムジクロロ(ジイソプロピルアミド)，ジボルナシクロペンタジエニルチタニウムジクロロ(ジフェニルアミド)，ジボルナシクロペンタジエニルチタニウムジクロロ(ジイソプロピルホスフィド)，ジボルナシクロペンタジエニルチタニウムジクロロ(ジフェニルホスフィド)，ジボルナシクロペンタジエニルチタニウムジクロロ(ジナフチルホスフィド)；1，2，3-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジクロロ(トリエチルメトキシド)；1，2，3-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジクロロ(トリ-*t*-ブチルメトキシド)；1，2，3-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジクロロ(ジイソプロピルアミド)；1，2，3-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジクロロ(ジフェニルアミド)；1，2，3-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジクロロ(ジイソプロピルホスフィド)；1，2，3-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジクロロ(ジフェニルホスフィド)；1，2，3-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジクロロ(ジナフチルホスフィド)，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジメトキシド，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジイソプロポキシド，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジ-*sec*-ブトキシド，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジシクロヘキソキシド，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジフェノキシド，トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジメトキシド，トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジイソプロポキシド，トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジ-*sec*-ブトキシド，トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジシクロヘキソキシド，トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムクロロジフェノキシド，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル(トリエチルメトキシド)，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル(トリ-*t*-ブチルメトキシド)，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル(ジイソプロピルアミド)，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル(ジフェニルアミド)，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル(ジイソプロピルホスフィド)，*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル(ジフェニルホスフィド)，トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルジメチル(トリエチルメトキシド)，

トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチ
タニウムジメチル（トリ-*n*-ブチルメトキシド）、トリ
メチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタ
ニウムジメチル（ジイソプロピルアミド）、トリメチル
シリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジ
メチル（ジフェニルアミド）、トリメチルシリルテトラ
メチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル（ジイ
ソプロピルホスフィド）、トリメチルシリルテトラメチ
ルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル（ジフェニ
ルホスフィド）、ジボルナシクロペンタジエニルチタニ
ウムジメチル（トリエチルメトキシド）、ジボルナシク
ロペンタジエニルチタニウムジメチル（トリ-*n*-ブチ
ルメトキシド）、ジボルナシクロペンタジエニルチタニ
ウムジメチル（ジイソプロピルアミド）、ジボルナシク
ロペンタジエニルチタニウムジメチル（ジフェニルアミ
ド）、ジボルナシクロペンタジエニルチタニウムジメチ
ル（ジイソプロピルホスフィド）、ジボルナシクロペン
タジエニルチタニウムジメチル（ジフェニルホスフィ
ド）；1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロインデニル
チタニウムジメチル（トリエチルメトキシド）；1, 2, 3
-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジメチ
ル（トリ-*n*-ブチルメトキシド）；1, 2, 3
-トリメチルテトラヒドロインデニルチタニウムジメチ
ル（ジイソプロピルアミド）；1, 2, 3-トリメチル
テトラヒドロインデニルチタニウムジメチル（ジフェニ
ルアミド）；1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロイン
デニルチタニウムジメチル（ジイソプロピルホスフィ
ド）；1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロインデニル
チタニウムジメチル（ジフェニルホスフィド）、*n*-ブ
チルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムメチ
ルジメトキシド、*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタ
ジエニルチタニウムメチルジイソプロボキシド、*n*-ブ
チルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムメチ
ルジ-*sec*-ブトキシド、*n*-ブチルテトラメチルシク
ロペンタジエニルチタニウムメチルジシクロヘキソキ
シド、*n*-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチ



〔ただし、 L^1 は M^1 、 R^1 $R^{1'}$ M^1 、 $R^{1'}$ 、 C 又は $R^{1''}$ M^1 である。〕

〔(III)、(IV) 式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^{-}$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^{-}$ 又は $[Z^2]^{-}$ 、こ
こで $[Z^1]^{-}$ は複数の基が元素に結合したアニオンす
なわち $[M^1 G^1 G^2 \dots G^f]^{-}$ （ここで、 M^1 は
周期律表第 5～15 族元素、好ましくは周期律表第 13
～15 族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、
ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2
～40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のアルコ
キシ基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20
のアリールオキシ基、炭素数 7～40 のアルキルアリ-

タニウムメチルジフェノキシド、トリメチルシリルテ
トラメチルシクロペンタジエニルチタニウムメチルジメ
トキシド、トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタ
ジエニルチタニウムメチルジイソプロボキシド、トリメ
チルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウ
ムメチルジ-*sec*-ブトキシド、トリメチルシリルテ
トラメチルシクロペンタジエニルチタニウムメチルジシク
ロヘキソキシド、トリメチルシリルテトラメチルシク
ロペンタジエニルチタニウムメチルジフェノキシド、*n*-
ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムト
リス（ジ-*n*-ブチルアミド）、*n*-ブチルテトラメチ
ルシクロペンタジエニルトリリス（ジ-*n*-ブチルホスフ
イド）、トリメチルシリルテトラメチルシクロペンタジ
エニルチタニウムトリリス（ジ-*n*-ブチルアミド）、ト
リメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルチタ
ニウムトリリス（ジ-*n*-ブチルホスフィド）、インデニ
ルチタニウムトリクロライド、フルオレニルチタニウム
トリクロライド、ヘプタメチルインデニルチタニウムト
リクロライドなど、並びにこれらの化合物におけるチタ
ニウムをジルコニウム又はハフニウムに置換したものを
挙げることができる。もちろん、これらに限定されるも
のではない。本発明の重合触媒においては、上記 (A)
成分の遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を
組み合わせて用いてもよい。本発明の重合用触媒におい
ては、(B) 成分として、上記 (A) 成分の遷移金属化
合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成し
うる化合物が用いられる。

〔0015〕この (B) 成分としては、(B-1)

(A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体
を形成するイオン性化合物、(B-2) アルミノキサ
ン、(B-3) ルイス酸を挙げることができる。

(B-1) 成分としては、前記 (A) 成分の遷移金属化
合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化
合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一
般式 (III)、(IV)

ル基、炭素数 7～40 のアリールアルキル基、炭素数 1
～20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1～20 のア
シルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2～20
のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち
2つ以上が環を形成していてもよい。 f は $\{(\text{中心金属}$
 $M^1 \text{ の原子価}) + 1\}$ の整数を示す。)、 $[Z^1]^{-}$

$^{-}$ は、酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が -10 以下
のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイ
ス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と
定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位し
ていてもよい。また、 R^1 は水素原子、炭素数 1～20
のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、アルキル

アリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^1 及び $R^{1'}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデン基又はフルオレニル基、 $R^{1'}$ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{1'}$ はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^1]$ 、 $[L^1]$ のイオン価数で 1 ~ 3 の整数、 a は 1 以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。 M^1 は、周期律表第 1 ~ 3、11 ~ 13、17 族元素を含むものであり、 M^1 は、周期律表第 7 ~ 12 族元素を示す。] で表されるものを好適に使用することができる。ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブローモ- N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ- N 、 N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げるができる。

【0016】 R^1 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げるができる。 $R^{1'}$ の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げるができる。 $R^{1'}$ の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基などを挙げるができる。 $R^{1'}$ の具体例としては、テトラフェニルボルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げるができる。また、 M^1 の具体例としては、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、 Br 、 I 、 I 、などを挙げるができる。 M^1 の具体例としては、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn などを挙げるができる。

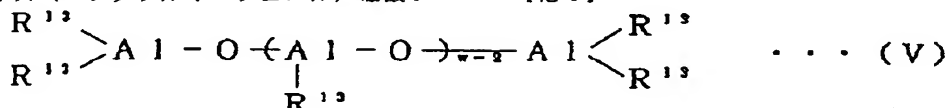
【0017】また、 $[Z^1]$ 、すなわち $[M^1 G^1 G^1 \cdots G^1]$ において、 M^1 の具体例としては B 、 Al 、 Si 、 P 、 As 、 Sb など、好ましくは B 及び Al が挙げられる。また、 G^1 、 $G^2 \sim G^1$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -オクチル基、 n -エイコシル基、フェニル基、 p -トリル基、ベンジル基、4- t -ブチルフェニル基、3、5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として p -フルオロフェニル基、3、5

-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3、4、5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3、5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル碲素などが挙げられる。

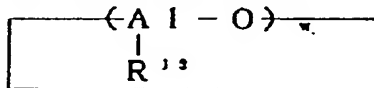
【0018】また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が -10 以下のプレンステッド酸単独又はプレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^1]$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3SO_3^-)$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)アミド、過塩素酸アニオン (ClO_4^-) 、トリフルオロ酢酸アニオン $(CF_3CO_2^-)$ 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン (SbF_6^-) 、フルオロスルホン酸アニオン (FSO_3^-) 、クロロスルホン酸アニオン $(ClSO_3^-)$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン (FSO_3^-/SbF_5) 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 (FSO_3^-/AsF_5) 、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン $(CF_3SO_3^-/SbF_5)$ などを挙げるができる。

【0019】このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ- n -ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ- n -ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ- n -ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ- n -ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ- n -ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ- n -ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアン

モニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス（3, 5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フ



【0021】〔式中、 R^{11} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は重合度を示し、通常3～50、好ましくは7～40の整数である。なお、各 R^{11} は同じでも異



【0023】〔式中、 R^{11} 及び w は、前記と同じである。〕で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは、以下に示すように分類することができる。

（イ）単一のアルキルアルミニウム（有機アルミニウム）化合物を用いて製造したアルキルアルミノキサン、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサ

エロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1, 1'-ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テオラフェニルボルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。この（B-1）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。一方、（B-2）成分のアルミノキサンとしては、

一般式（V）

【0020】

〔化4〕

なっている。〕で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式（VI）

【0022】

〔化5〕

... (VI)

ン、 n -プロピルアルミノキサン、イソプロピルアルミノキサン、 n -ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、 sec -ブチルアルミノキサン、 t -ブチルアルミノキサンなど。

【0024】（ロ）上記（イ）で製造したアルキルアルミノキサンの中から二種以上を選び、これらを所定比率で混合した混合アルキルアルミノキサン。

（ハ）上記①～④の方法における製造時に、二種以上のアルキルアルミニウム（有機アルミニウム）化合物を所定比率で混合して得られた共重合型アルキルアルミノキサン、例えば、メチル-エチルアルミノキサン、メチル- n -プロピルアルミノキサン、メチル-イソプロピルアルミノキサン、メチル- n -ブチルアルミノキサン、メチル-イソブチルアルミノキサン、エチル- n -プロピルアルミノキサン、エチル-イソプロピルアルミノキサン、エチル- n -ブチルアルミノキサン、エチル-イソブチルアルミノキサンなど。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、アルミノキサンの

中では、アルキルアルミノキサンが特に好適である。なお、このようにして得られたアルミノキサンには、その合成原料であるアルキルアルミニウムが残存し、不純物として含まれていることがあるが、本発明においては、そのまま用いても差し支えない。

【0025】(B-3)成分のルイス酸については、特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えばビス(2, 6-ジ-*i*-プロピル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル、(1, 1-ビス(2-ナフトキシ)アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素、トリス〔(4-フルオロメチル)フェニル〕硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ-*n*-プロピル硼素、トリス(フルオロメチル)硼素、トリス(ペンタフルオロエチル)硼素、トリス(ノナフルオロプロピル)硼素、トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素、トリス(3, 5-ジフルオロ)硼素、トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ-*n*-プロピルフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素、*n*-プロピルジフルオロ硼素などが挙げられる。これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】本発明の重合用触媒における(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、触媒活性などの面から、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、また(B-2)化合物を用いた場合には、触媒活性などの面から、モル比で好ましくは1:1~1:100000、より好ましくは1:10~1:100000の範囲が望ましい。前記(A)触媒成分と(B-3)触媒成分との使用割合は、触媒活性などの面から、モル比で、好ましくは1:0.1~1:2000、より好ましくは1:0.2~1:1000、さらに好ましくは1:0.5~1:500の範囲が望ましい。本発明の重合用触媒においては、この(B)成分として、上記(B-1)、(B-2)、(B-3)成分を単独で用いてもよく、適当に二

種以上を組合せて用いてもよいが、特に(B-2)成分の鎖状及び/又は環状のアルミノキサンが、触媒活性及び得られる重合体の性状などの点から、好適である。

【0027】また、本発明の重合用触媒においては、活性をさらに向上させる目的でフェノール性化合物や水などのルイス塩基を上記(A)成分及び(B)成分と共に用いることができるが、特に(C)成分としてフェノール性化合物を用いるのが効果的である。このフェノール性化合物としては、例えばベンゼン環やナフタレン環などの芳香族性の環に結合する水素原子が、少なくとも1個の水酸基又は少なくとも1個の水酸基と少なくとも1個の水酸基以外の置換基で置換された化合物を挙げることができる。

【0028】ここで、水酸基以外の置換基としては、例えばR¹⁴、OR¹⁴、SR¹⁴、NR¹⁴R¹⁵、ハロゲン原子、ニトロ基などが挙げられる。R¹⁴、R¹⁵は炭素数1~20の炭化水素基で、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などである。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などを、シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基やシクロヘキシル基などを、アリール基としては、例えば、フェニル基やトリル基などを、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基やフエネチル基などを挙げることができる。OR¹⁴の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基、シクロヘキソキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリーロキシ基などを挙げることができる。NR¹⁴R¹⁵の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(*n*-プロピル)アミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ(*n*-ブチル)アミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ(*sec*-ブチル)アミノ基、ジ(*t*-ブチル)アミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基などを挙げることができる。また、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素を挙げることができる。

【0029】(C)成分として用いられるフェノール性化合物としては、炭素数1~20の炭化水素基で置換されたフェノール性化合物が好ましく、特に水酸基の α 、 α' -位が炭素数1~20の炭化水素基で置換されたフェノール性化合物が好適である。

【0030】該フェノール性化合物の具体例としては、フェノール；2-メチルフェノール；2-エチルフェノール；2-*n*-プロピルフェノール；2-イソプロピルフェノール；2-*n*-ブチルフェノール；2-*sec*-

ブチルフェノール；2-tert-ブチルフェノール；
 3-tert-ブチルフェノール；4-tert-ブチ
 ルフェノール；4-tert-オクチルフェノール；2
 -n-ドデシルフェノール；2-フェニルフェノール；
 4-フェニルフェノール；2, 6-ジメチルフェノ
 ール；2, 6-ジエチルフェノール；2, 6-ジ-ter
 t-ブチルフェノール；2, 4-ジ-tert-ブチル
 フェノール；2-tert-ブチル-4-メチルフェノ
 ール；2-tert-ブチル-5-メチルフェノール；
 2-tert-ブチル-6-メチルフェノール；2-n
 -ドデシル-4-メチルフェノール；4-n-ドデシル
 -2-メチルフェノール；2, 6-ジフェニルフェノ
 ール；2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノ
 ール；2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェ
 ノール；2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノ
 ール；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ter
 t-ブチルフェノール)；2, 2'-メチレンビス(4
 -エチル-6-tert-ブチルフェノール)；4,
 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェ
 ノール)；4, 4'-ブチリデンビス(6-tert
 -ブチル-m-クレゾール)；4, 4'-チオビス(6
 -tert-ブチル-m-クレゾール)； α -ナフト
 ール； β -ナフトール；2-フルオロフェノール；3-フル
 オロフェノール；4-フルオロフェノール；2, 4-ジ
 フルオロフェノール；2, 5-ジフルオロフェノ
 ール；2, 6-ジフルオロフェノール；2-メトキシフェ
 ノール；3-メトキシフェノール；4-メトキシフェ
 ノール；2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフ
 エノール；N, N-ジメチル-3-アミノフェノール；
 N, N-ジエチル-3-アミノフェノール；N, N-ジ
 -n-ブチル-3-アミノフェノール；2, 6-ジ-ter
 t-ブチル-4-ジメチルアミノフェノール；2-
 ニトロフェノール；3-ニトロフェノール；4-ニトロ
 フェノール；2-ニトロ-4-メチルフェノール；3-
 ニトロ-4-メチルフェノール；4-ニトロ-3-メチ
 ルフェノール；5-ニトロ-2-メチルフェノール；カ
 テコール；レゾルシノール；ヒドロキノン；3-メチル
 カテコール；4-メチルカテコール；4-tert-ブ
 チルカテコール；2-メチルレゾルシノール；5-メチ
 ルレゾルシノール；メチルヒドロキノン；tert-ブ
 チルヒドロキノン；2, 5-ジ-tert-ブチルヒド
 ロキノン；1, 2-ジヒドロキシナフタレン；1, 4-
 ジヒドロキシナフタレン；1, 5-ジヒドロキシナフタ
 レン；1, 6-ジヒドロキシナフタレン；1, 7-ジヒ
 ドロキシナフタレン；2, 3-ジヒドロキシナフタレ
 ン；2, 7-ジヒドロキシナフタレン；ピロガロール；
 フロログルシノール；1, 2, 4-トリヒドロキシベン
 ゼン；ヘキサヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。こ
 れらのフェノール性化合物は、それぞれ単独で用いても
 よく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】この(C)成分のフェノール性化合物は、
 前記(B-2)成分のアルミノキサンと組み合わせて用い
 た場合に、特に活性の向上効果が著しく、この場合、該
 フェノール性化合物の水酸基／(B-2)成分のアルノ
 キサン(アルミニウム換算)モル比が0.001~0.8の
 範囲になるように用いるのが好ましい。このモル比が0.
 001未満では活性の向上効果が不充分であり、また0.
 8を超えると逆に活性が低下する傾向がみられる。活性
 向上の面から、より好ましいモル比は0.01~0.6の範
 囲であり、特に0.05~0.5の範囲が好適である。

【0032】本発明の重合用触媒においては、活性を向
 上させる目的で、さらに必要に応じ(D)成分として有
 機アルミニウム化合物を用いてもよい。この(D)成分
 の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)

$$R'^v, AlJ_v, \dots (VII)$$

(式中、R'は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素
 原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20
 のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整
 数である。)で示される化合物が用いられる。前記一般
 式(VII)で示される化合物の具体例としては、トリメチ
 ルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブ
 ロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジ
 メチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムク
 ロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミ
 ニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、
 ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニ
 ウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなど
 が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種
 用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。前記
 (A)触媒成分と(D)触媒成分との使用割合は、触媒
 活性などの面から、モル比で好ましくは1:1~1:1
 0,000、より好ましくは1:5~1:2,000、さら
 に好ましくは1:10~1:1,000の範囲が望まし
 い。該(D)触媒成分を用いることにより、遷移金属当
 たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多
 いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重
 合体中に多量に残存し、好ましくない。

【0033】本発明においては、触媒成分の少なくとも
 一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担
 体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、
 それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いること
 ができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無
 機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的
 には、SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、
 Fe₂O₃、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、
 ThO₂、やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼ
 オライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げら
 れる。これらの中では、特にSiO₂、Al₂O₃が好
 ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、
 硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

【0034】一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $MgR^{1'}X'$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 $R^{1'}$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 X' はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 x は0~2、 y は0~2であり、かつ $x+y=2$ である。各 $R^{1'}$ 及び各 X' はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

【0035】また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1~300 μm 、好ましくは10~200 μm 、より好ましくは20~100 μm である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常1~1000 m^2/g 、好ましくは50~500 m^2/g 、細孔容積は通常0.1~5 cm^3/g 、好ましくは0.3~3 cm^3/g である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第60巻、第309ページ(1983年)参照)。さらに、上記担体は、通常150~1000℃、好ましくは200~800℃で焼成して用いることが望ましい。

【0036】触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①

(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A)成分及び/又は(B)成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いること

ができる。なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、

(C)成分のフェノール性化合物及び/又は(D)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0037】このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び

10 (B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分のフェノール性化合物や(D)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧~20 kg/cm^2 G加えて、-20~200℃で1分~2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0038】本発明においては、前記化合物(B-1)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:0.5~1:1000、より好ましくは1:1~1:50とするのが望ましく、(B-3)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。触媒成分(B)として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。

30 【0039】該(B)成分[(B-1)成分、(B-2)成分又は(B-3)成分]と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常2~200 μm 、好ましくは10~150 μm 、特に好ましくは20~100 μm であり、比表面積は、通常20~1000 m^2/g 、好ましくは50~500 m^2/g である。平均粒径が2 μm 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200 μm を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が20 m^2/g 未満であると活性が低下することがあり、1000 m^2/g を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05~10g、特に0.1~2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

50 【0040】本発明のオレフィン系重合体の製造方法においては、前記のようにして調製した重合用触媒の存在

下、オレフィン類の単独重合又はオレフィンと他のオレフィン類及び／又は他の重合性不飽和化合物との共重合が行われる。該オレフィン類については、特に制限はなく、例えば、エチレン；プロピレン；ブテン-1；ペンテン-1；ヘキセン-1；ヘプテン-1；オクテン-1；ノネン-1；デセン-1；4-フェニルブテン-1；6-フェニルヘキセン-1；3-メチルブテン-1；4-メチルペンテン-1；3-メチルペンテン-1；3-メチルヘキセン-1；4-メチルヘキセン-1；5-メチルヘキセン-1；3, 3-ジメチルペンテン-1；3, 4-ジメチルペンテン-1；4, 4-ジメチルペンテン-1；3, 5, 5-トリメチルヘキセン-1；ビニルシクロヘキサンのα-オレフィン、ヘキサフルオロプロペン；テトラフルオロエチレン；2-フルオロプロペン；フルオロエチレン；1, 1-ジフルオロエチレン；3-フルオロプロペン；トリフルオロエチレン；3, 4-ジクロロブテン-1などのハロゲン置換α-オレフィンが挙げられる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すればよい。本発明においては、上記オレフィン類は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】また、本発明において、上記オレフィンと共重合させる他の重合性不飽和化合物としては、例えば、環状オレフィン類、環状ジオレフィン類、鎖状共役ジオレフィン類、鎖状非共役ジオレフィン類、芳香族ビニル化合物、不飽和エステル類、ラクトン類、ラクタム類、エポキシド類などを用いることができる。該環状オレフィン類としては、例えば、シクロペンテン；シクロヘキセン；ノルボルネン；5-メチルノルボルネン；5-エチルノルボルネン；5-プロピルノルボルネン；5, 6-ジメチルノルボルネン；1-メチルノルボルネン；7-メチルノルボルネン；5, 5, 6-トリメチルノルボルネン；5-フェニルノルボルネン；5-ベンジルノルボルネンなどが挙げられ、環状ジオレフィン類としては、例えば5-エチリデンノルボルネン；5-ビニルノルボルネン；ジシクロペンタジエン；ノルボルナジエンなどが挙げられる。

【0042】また、鎖状共役ジオレフィン類としては、例えば、1, 3-ブタジエン；イソプレンなどが挙げられ、鎖状非共役ジオレフィン類としては、例えば、1, 4-ヘキサジエン；4-メチル-1, 4-ヘキサジエン；5-メチル-1, 4-ヘキサジエン；5-メチル-1, 4-ヘプタジエンなどの1, 4-ジエン類、1, 5-ヘキサジエン；3-メチル-1, 5-ヘキサジエン；3-エチル-1, 5-ヘキサジエン；3, 4-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン；1, 5-ヘプタジエン；5-メチル-1, 5-ヘプタジエン；6-メチル-1, 5-ヘプタジエン；1, 5-オクタジエン；5-メチル-1, 5-オクタジエン；6-メチル-1, 5-オクタジ

エンなどの1, 5-ジエン類、1, 6-オクタジエン；6-メチル-1, 6-オクタジエン；7-メチル-1, 6-オクタジエン；7-エチル-1, 6-オクタジエン；1, 6-ノナジエン；7-メチル-1, 6-ノナジエン；4-メチル-1, 6-ノナジエンなどの1, 6-ジエン類、1, 7-オクタジエン；3-メチル-1, 7-オクタジエン；3-エチル-1, 7-オクタジエン；3, 4-ジメチル-1, 7-オクタジエン；3, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン；1, 7-ノナジエン；8-メチル-1, 7-ノナジエンなどの1, 7-ジエン類、さらには1, 11-ドデカジエン；1, 13-テトラデカジエンなどが挙げられる。

【0043】さらに、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレンやα-メチルスチレンをはじめ、p-メチルスチレン；m-メチルスチレン；o-メチルスチレン；p-t-ブチルスチレン；p-フェニルスチレンなどのアルキル又はアリールスチレン類、p-メトキシスチレン；m-メトキシスチレン；p-エトキシスチレン；p-n-プロポキシスチレン；p-n-ブトキシスチレンなどのアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン；p-ブロモスチレン；p-ヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン類、p-トリメチルシリルスチレン；m-トリメチルシリルスチレン；o-トリメチルシリルスチレン；p-ジメチルフェニルシリルスチレン；p-メチルジフェニルシリルスチレン；p-トリフェニルシリルスチレンなどのアルキル基又はアリール基含有シリルスチレン類、p-ジメチルクロロシリルスチレン；p-メチルジクロロシリルスチレン；p-トリクロロシリルスチレンなどのハロゲン含有シリルスチレン類、p-(2-プロベニル)スチレン；m-(2-プロベニル)スチレン；p-(3-ブテニル)スチレン；m-(3-ブテニル)スチレン；o-(3-ブテニル)スチレン；p-(3-ブテニル)-α-メチルスチレンなどのアルケニルスチレン類、さらには4-ビニルビフェニル；3-ビニルビフェニル；2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類、1-(4-ビニルフェニル)ナフタレン；2-(3-ビニルフェニル)ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類；1-(4-ビニルフェニル)アントラセン；2-(4-ビニルフェニル)アントラセンなどのビニルフェニルアントラセン類、1-(4-ビニルフェニル)フェナントレン；2-(4-ビニルフェニル)フェナントレンなどのビニルフェニルフェナントレン類、1-(4-ビニルフェニル)ピレン；2-(4-ビニルフェニル)ピレンなどのビニルフェニルピレン類などを挙げることができる。次に、不飽和エステル類としては、例えば、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどが、ラクトン類としては、例えば、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトンなどが、ラクタム類としては、例えば、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタムなどが、エポキシド類として

は、例えば、エポキシプロパン；1，2-エポキシブタンなどが挙げられる。本発明においては、オレフィンと共重合させる上記重合性不飽和化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよく、また、前記した他の α -オレフィン類と併用してもよい。

【0044】そして、本発明における重合方法については特に制限はなく、例えばスラリー重合法、高温溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。重合溶媒を用いる場合、その溶媒としては、例えば炭素数5～18の脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素、炭素数6～20の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、具体的にはn-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、テトラデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、重合温度については特に制限はないが、通常0～350℃、好ましくは20～250℃の範囲で選ばれる。一方、重合圧力についても特に制限はないが、通常0～150 kg/cm² G、好ましくは0～100 kg/cm² Gの範囲で選ばれる。このようにして得られたオレフィン系重合体は、狭い分子量分布と比較的広い組成分布をもつ、従来にない優れた物性を有するものであり、本発明の方法は、特に線状低密度ポリエチレンの製造に適している。

第 1 表

	触 媒 成 分 (A)	活 性 (kg/g-Ti)
実施例 1	n-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド	90
実施例 2	n-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリセブトキシド	190
比較例 1	ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド	58

【0048】実施例 3 及び参考例 1

加熱乾燥した1リットルオートクレーブを室温で窒素置換したのち、トルエン390ミリリットル、1-オクテン10ミリリットル、触媒成分(B)としてメチルアルミノキサン(アルベマール社製品をそのまま使用)1ミリモル、触媒成分(C)として2，6-ジ-*t*-ブチル

第 2 表

	触 媒 成 分 (A)	活 性 (kg/g-Ti)
実施例 3	n-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリセブトキシド	389
参考例 1	ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド	221

【0050】第1表及び第2表から分かるように、実施例1，2の本発明の触媒は、比較例1のものに比べて触媒活性が高く、また、実施例3の本発明の触媒は、参考例1のものに比べて触媒活性が高い。さらに第1表及び第2表を比較して分かるように、フェノール性化合物を

【0045】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

加熱乾燥した1リットルオートクレーブを室温で窒素置換したのち、トルエン390ミリリットル、1-オクテン10ミリリットル、触媒成分(B)としてメチルアルミノキサン1ミリモル(東ソーアクゾー社製品を90℃で、1時間減圧乾燥したものを使用)及び触媒成分(A)としてn-ブチルテトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド1マイクロモルを、この順序で加え、数分間攪拌したのち、溶液を80℃に昇温し、エチレンが全圧で8 kg/cm² Gになるように連続的に導入して30分間重合を行った。その後、脱圧し、メタノールを加え重合を停止した。反応物をメタノール塩酸溶液に投入し、得られたポリマーをろ取したのち、メタノールで数回洗浄後、減圧乾燥した。収量は4.3 gであり、触媒活性は90 kg/g-Tiであった。

【0046】実施例 2 及び比較例 1

実施例1において、触媒成分(A)として第1表に示すものを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行った。結果を第1表に示す。

【0047】

【表 1】

フェノール0.1ミリモル及び触媒成分(A)として第2表に示すもの1マイクロモルを、この順序で加え、数分間攪拌したのち、溶液を80℃に昇温し、以下実施例1と同様にして重合を行った。結果を第2表に示す。

【0049】

【表 2】

併用することにより、触媒活性が著しく向上する。

【0051】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒は、共重合性に優れ、かつ助触媒としてアルミニウム化合物を用いる場合には、そのアルミニウム当たりの活性が良好で

25

あるとともに、遷移金属当たりの活性が高い上、狭い分子量分布と比較的広い組成分布をもつオレフィン系重合体を与えることができる。また、この重合用触媒を用いてオレフィン類を単独重合又は共重合させることによ

26

り、上記の好ましい特性を有するオレフィン系重合体、特に線状低密度ポリエチレンを効率よく製造することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.